

PRODUCTION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER MOLDING

Patent number: JP63020361
Publication date: 1988-01-28
Inventor: MIYATA SEIZO; others: 01
Applicant: HOECHST GOSEI KK
Classification:
- **international:** C08L101/00; C08F2/34
- **european:**
Application number: JP19860164114 19860711
Priority number(s):

Abstract of JP63020361

PURPOSE: To obtain a polymer molding with good productivity, which is highly electrically conductive and highly transparent, by bringing pyrrole vapor into contact with a substrate made of a polymer contg. ferric chloride in a specified weight ratio while controlling the temperature and the contact time to polymerize pyrrole.

CONSTITUTION: A substrate made of a polymer (e.g., polyvinyl acetate or polymethyl methacrylate) contg. 10-40wt% ferric chloride is prep'd. Pyrrole vapor heated at 30-120 deg.C is brought into contact with the substrate for 10sec-3 min to polymerize pyrrole and to form an electrically conductive polymer on the surface of the substrate and in the interior thereof, thus obtaining the desired electrically conductive polymer molding. When the substrate is formed from a water-soluble polymer, steam is added to the reaction system to thereby allow the polymn. of pyrrole to proceed more smoothly. The resulting molded product is suitable for use as a flexible transparent electrode, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-20361

⑪ Int.Cl.

C 08 L 101/00
C 08 F 2/34

識別記号

L S Y
MCF

庁内整理番号

7445-4J
2102-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)1月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

④ 発明の名称 導電性高分子成形体の製造方法

⑫ 特 願 昭61-164114

⑬ 出 願 昭61(1986)7月11日

⑦ 発明者 宮田 清蔵 東京都保谷市下保谷3丁目18番26号

⑧ 発明者 小塩 武明 東京都港区赤坂4丁目10番33号 ヘキスト合成株式会社内

⑨ 出願人 ヘキスト合成株式会社 東京都港区赤坂4丁目10番33号

⑩ 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 外1名

明細書

3 発明の詳細な説明

【発明の目的】

本発明は導電性と透明性のすぐれた導電性高分子成形体を迅速に製造する方法に関する。

【従来技術】

現在代表的な導電性高分子としてはポリアセチレン、ポリバラフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリビロール、ポリチオフェンなどがある。そしてこれらの高分子は添加剤の選択によりp型あるいはn型半導体として、更には金属的導体として利用することができる。

例えば電極、電池、蓄電池、半導体素子、太陽電池、電磁波シールド材、帯電防止剤などがあげられる。しかしながら、このような用途に用いる場合、これらの導電性高分子は不溶、不融で成形加工が難しい欠点があり、また得られるフィルムも不透明であることも実用上の障害となっている。

例えば導電性フィルムが薄型液晶ディスプレイの電極やエレクトロルミネッセンスパネルの

1 発明の名称

導電性高分子成形体の製造方法

2 特許請求の範囲

1 ピロールの蒸気と、塩化第二鉄を含有する高分子化合物で形成した基体とを接触し、ピロールを重合して基体の表面または表面と内部に導電性重合体を生成する方法において、高分子化合物の塩化第二鉄含有量が10~40重量%であり、ピロールの蒸気の温度が30°C~120°Cであり、接触時間が10秒以上3分以内であることを特徴とする導電性高分子成形体の製造方法。

2 高分子化合物として水溶性高分子化合物を用い、反応系内に水蒸気を存在させた特許請求の範囲第1項記載の導電性高分子成形体の製造方法。

電極として、電卓などのデジタル表示パネルやディスプレイなどに使用されるためには、導電性がよいばかりでなく透明でなければならない。

また、冷凍ショーケースの結露防止や合わせガラスの間に組込む自動車の窓の防曇の目的で面状発熱体として用いられるためには、導電性とともに透明でなければならない。

また、ブラウン管の表面にペンをタッチして情報を入力するようにした座標入力装置に組込むためには、フィルムは導電性と同時に透明でなければならない。しかしながら、透明性と導電性を満足する導電性フィルムはえられていな。

さてポリビロールは、高い導電性と空気中の安定性のために注目に値する導電性高分子であるが、Cardini, Adv. Heterocycl. Chem., 15, 67, 1973に記載されているように、均質溶液中においてビロールを、例えば過酸化水素で酸化することによって得られるビロールブロックといわれるポリビロールは粉末であり、しかも導

灰色から黒色の複合フィルムがえられること、および塩化第二鉄を23%～67%含有したポリ塩化ビニルのフィルムにビロール蒸気を3時間接触させて、表面1cmあたりの抵抗(Ω)が10K～200Kの黒色の複合フィルムがえられることが開示されている。

また特開昭61-123637号には、塩化第二鉄を含むポリ塩化ビニルのフィルムにビロール蒸気を12時間接触させて、導電度(S/cm)が 1.0×10^{-1} の黒色フィルムがえられることが開示されている。しかしながら、ビロールの重合条件は必ずしも明瞭ではなく、長時間反応させた結果の導電性も格別にすぐれたものでないばかりでなく、黒色に着色したものしかえられないことが記載されているのみである。

本発明者らもビロールの重合酸化剤を含有する高分子成形体をビロールと気相中または被相中で接触させることにより、成形体の表面または表面と内部にポリビロールが生成し、ドーピングを行なうことなく高導電性の成形体がえら

べることを高めるために、ハロゲンなどの電子受容体またはアルカリ金属などの電子供与体を後でドーピングする必要がある。そして、この粉末を圧縮成形したものはもなく不透明である。

また、白金あるいは金を陽極とする電解酸化重合も、A.F.Diaz and K.K. Kanazawa, J.C.C. S.Chem. Comm., 1979, 835に記載されているようすでに知られているが、この方法は陽極面に不溶、不融のポリビロールを析出させるものであり、この析出したポリマーから改めて目的とする形態の成形物を得ることはポリビロールが不溶、不融のため不可能なので、通常、電極から剥離したポリマーがそのまま使用されていた。このように、これらの方法によるものは成形性に欠け実用価値がとばしく、しかも高導電化したもののは黒色不透明のものである。

また特開昭61-111336号には、塩化第二鉄を9～50%含有したポリメチルメタクリレートのフィルムにビロール蒸気を4時間接触させて、表面1cmあたりの抵抗(Ω)が $5\text{K} \sim 10^7 >$ で、

れることを見出して、先に特開昭59-275467号として出願した。この発明は大略-40℃から80℃の範囲で、かつ30分前後乃至24時間前後でビロールの重合を行なうものである。この発明は反応温度が0℃～-40℃の低温の場合は、導電性が良好で、かつ着色の少ない導電性高分子成形体がえられるが、反応時間が1～24時間もの長い反応時間を必要としている。また60℃の高温で1～24時間反応させる場合は、導電性が芳しくなく着色も発生し、従って透明性も低下する。

【問題解決のための手段】

本発明者らはこれらの発明について種々検討を行なったところ、ビロールの重合反応においては特開昭59-275467号の発明にみられるように、反応温度0℃～-40℃のごとき低温で行なうことが、えられる重合体の導電性を良好にするために必要であると考えた。

しかしながら、この点について研究をつづけ、ビロールの重合温度を高くしていったときに向

故えられるビロールの重合体の導電性が遅くなるのか、その原因についてさらに研究を行なった。この研究において、本発明者らはビロールの重合は反応温度を高くすると反応がきわめて急速に行なわれ、その結果短時間で導電性のピークに到達することが解明できた。たとえば80℃で重合を行なうと10秒乃至3分で導電性のピークに到達する。その後さらに反応を続行すると導電性は逆に低下していく現象を示した。

このようなことは從来全く知られていない現象であった。なお、えられる重合体の透明性も導電性の低下とともに低下していくことが判った。

この新しい知見についてさらに研究を進めたところ、重合温度と反応時間と導電性と透明性との間に微妙な関係があることが判明した。さらにその点を追及し、高温度できわめて短い時間における重合反応を研究した結果、塩化第二鉄を10~40重量%含有する高分子化合物をビロールの蒸気と接触させると、ビロール蒸気の

温度が30℃~120℃の範囲では10秒以上3分以内に反応が完結し、導電性が最高に達することが判った。しかもこのように反応時間が極端に短いと、きわめて透明性のすぐれた導電性高分子がえられることも判った。そしてそれ以上反応を続けると、導電性、透明性ともに低下し、その傾向は重合温度が高いほど甚だしかった。

このような現象について本発明者らは次のように考えている。すなわち、低温度では反応速度がきわめて遅いので導電性のピークに到達するのに数時間を要するが、高温度のビロール蒸気を用いると、瞬間に重合反応が進行するのできわめて短時間に導電性のピークに到達し、そのような短時間では副反応などの異常反応が殆んど起らないので透明性もすぐれている。しかしながら反応温度が高いと、異常反応の進行も速いので反応を続行すると急速に導電性も透明性も低下するのである。すなわち、導電性の低下と透明性の低下は、副反応により惹起されるものであると考えられる。従って、最高の導

電性に達した時点で反応を止めれば、きわめて短時間で、導電性がすぐれ、透明性の高い高分子成形体がえられるのである。このようにして本発明者らは導電性と透明性のすぐれた導電性高分子成形体をきわめて短時間に製造することに成功したのである。

すなわち、本発明はビロールの蒸気と、塩化第二鉄を含有する高分子化合物で形成した基体とを接触し、ビロールを重合して基体の表面または表面と内部に導電性重合体を生成する方法において、高分子化合物の塩化第二鉄含有量が10~40重量%であり、ビロールの蒸気の温度が30℃~120℃であり、接触時間が10秒以上3分以内であることを特徴とする導電性高分子成形体の製造方法である。

本発明においては、塩化第二鉄を10~40重量%含有した高分子化合物に、30℃~120℃に加熱したビロール蒸気を10秒以上3分以内接触させるのであるが、この条件をすべて満すことが必須であってこの範囲外であると、本発明の目

的とする導電性のすぐれた透明性のよい導電性高分子成形体はえられない。このことは後述する実施例および比較例により明らかに理解されると考える。

本発明において、基体を形成する高分子化合物は、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポレフッ化ビニル、ポレフッ化ビニリデン、ポリシアン化ビニリデン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、シリコン、ポリビニルアルコール、部分けん化ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリブロピレングリコール、セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチ

ルセルロース、カルボキシメチルセルロース、でんぶん、カゼインなどの有機合成高分子化合物、天然高分子化合物およびこれらの誘導体など、およびポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミンのごときイオン性高分子化合物などである。

前記の誘導体の中にはステレンーアクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体などの共重合体も含まれる。なお、水溶性高分子化合物を用いるときは、反応系内に水蒸気を存在させると、ビロールの重合反応が円滑に進行する。

本発明において用いる高分子化合物で形成された基体には、あらかじめ塩化第二鉄を含有させておくのであるが、あらかじめ高分子化合物に塩化第二鉄を含有させたのち成形して基体としてもよく、また高分子化合物を成形した基体に塩化第二鉄溶液を含浸あるいは塗布乾燥して

合反応は、ビロールを30℃～120℃に加熱し、その蒸気に塩化第二鉄を含有する高分子成形体を10秒以上、3分以内接触させることにより行なわれる。また30℃～120℃のビロールの蒸気を強制的に循環した雰囲気に、塩化第二鉄を含有した高分子成形体を10秒以上3分以内放置してもよい。

高分子成形体が水溶性高分子化合物で形成されているときは、反応系内に水蒸気を存在させるとビロールの反応が円滑に進行する。

【効 果】

このようにしてえられた導電性高分子成形体の表面抵抗は 10^2 ～ 10^4 Ω/cmのオーダーであり、フィルムを通して反対側の像を明確に認識できるすぐれた透明性を有する。

本発明はこのように導電性で高透明性の導電性高分子成形体を10秒以上3分以内という短時間にえられるので生産性がきわめてすぐれている。またこのようにしてえられた導電性高分子成形体は、他の導電性高分子に特有なドーピ

もよい。

具体的には高分子化合物の溶剤溶液、ソル、水性エマルジョンあるいは水溶液に塩化第二鉄の溶剤溶液または水溶液を加えて混合し、この混合液を用いてキャスト法などの成形手段で基体を成形することができる。また、この混合液を任意の形状の材料、例えば繊維、不織布、紙、プラスチックフィルム、セラミックなどの表面にコーティングしてもよい。この方法はその表面を透明導電化でき、材料の外観を損なうことがない。また複雑な形状の成形体に導電性被膜を形成させるのに好適である。

被膜の密着性が悪い場合は、成形体の表面処理、例えばコロナ処理、化学エッティング、ウレタンなどでアンカー処理することにより密着性を改良できる。

本発明におけるビロールの重合は、前述のごとく、塩化第二鉄を含有する高分子化合物で形成した基体とビロールとの接触により行なわれる気相重合反応である。本発明における気相重

合反応は、ビロールを30℃～120℃に加熱し、その蒸気に塩化第二鉄を含有する高分子成形体を10秒以上、3分以内接触させることにより行なわれる。また30℃～120℃のビロールの蒸気を強制的に循環した雰囲気に、塩化第二鉄を含有した高分子成形体を10秒以上3分以内放置してもよい。

基体の種類、形状を任意に選ぶことにより可塑性、加工性、形状を自由に変えることができ、また透明性が高いため応用分野も広い。従って電卓などのデジタル表示パネル、窓ガラスなどに挿む面状発熱体、ブラウン管に組込む座標入力装置などに好適に用いられることは勿論、内部の見えるICその他の電子部分の静電防止パッケージや電磁波シールド粘着テープ、フレキシブル透明電極などに用いてすぐれた効果が奏される。

【実施例】

次に実施例および比較例をあげて本発明を説明する。以下、部および%の記載は、とくに断わりのない限り重量基準である。

本発明においては、導電性を表わす単位とし

て表面抵抗値 : R_s (Ω) を用いることとした。

実施例 1 ~ 16

第 1 表に記載した高分子化合物の 10% 溶剤溶液（ポリ酢酸ビニルはメタノール溶液、ポリメチルメタクリレートはアセトニトリル溶液）と、塩化第二鉄の 10% 溶剤（上記に対応する溶剤：メタノール、アセトニトリル）溶液の両者を適量混合して高分子化合物中の塩化第二鉄の含有量が第 1 表に記載された % になるように調製し、この混合溶液を厚さ 20 μ m のポリエスチルフィルム基板上に乾燥後の厚さが 1 μ m になるようにキャストして塩化第二鉄を含む高分子フィルムをえた。

次にビロールを加熱して第 1 表に記載されている蒸気温度（重合温度）および接触時間（重合時間）でポリエスチルフィルム基板付の塩化第二鉄を含む高分子フィルムにビロール蒸気を接触した。

えられた透明導電性高分子フィルムの表面抵

抗された % になるように調製し、この混合溶液を厚さ 20 μ m のポリエスチルフィルム基板上に乾燥後の厚さが第 3 表に記載した厚さになるようにキャストして塩化第二鉄を含む高分子フィルムをえた。

次にビロールと水の混合溶液を加熱して第 3 表に記載されている蒸気温度（重合温度）および接触時間（重合時間）でポリエスチル基板付の塩化第二鉄を含む高分子フィルムにビロール蒸気と水蒸気の混合蒸気を接触した。

えられた導電性高分子フィルムの表面抵抗と、波長 550 nm の光の透過率を第 3 表に示した。

透過率の測定は、実施例 1 ~ 16 と同様に行なった。

比較例 12 ~ 22

第 4 表の記載に従って、塩化第二鉄、フィルム厚、重合温度、重合時間を変えた以外は、実施例 17 ~ 36 と全く同様にして比較用のフィルムをえた。

えられたフィルムの表面抵抗と透過率は第 4

抗と、波長 550 nm の光の透過率（透過性）を第 1 表に示した。

透過率の測定は、空気をリファレンスとしてダブルビーム測定でポリエスチル基板付のままで行なった。

比較例 1 ~ 11

第 2 表の記載に従って、塩化第二鉄、重合温度、重合時間を変えた以外は、実施例 1 ~ 16 と全く同様にして比較用のフィルムをえた。

えられたフィルムの表面抵抗と透過率と第 2 表に示した。

実施例 17 ~ 36

第 3 表に記載した高分子化合物の 10% 溶剤溶液（ポリ酢酸ビニルはメタノール溶液、ポリメチルメタクリレートはアセトニトリル溶液、完全けん化ポリビニルアルコールおよびポリアクリルアミドは水溶液）と、塩化第二鉄の 10% 溶剤（上記に対応する溶剤：メタノール、アセトニトリル、水）溶液の両者を適量混合して高分子化合物中の塩化第二鉄の含有量が第 3 表に記

表に示した。

【以下余白】

第 1 表

実施例	高分子化合物	塩化第二鉄量 (%)	重合温度 (℃)	重合時間 (秒)	表面抵抗 (Ω/cm)	透過率 (%)
1	ポリ酢酸ビニル	2 0	3 0	1 8 0	1. 0 × 1 0 ⁴	6 5
2	"	2 0	7 0	2 0	7. 0 × 1 0 ⁴	6 8
3	"	2 0	7 0	6 0	2. 0 × 1 0 ⁴	6 3
4	"	2 0	7 0	1 2 0	1. 5 × 1 0 ⁴	6 3
5	"	2 0	1 2 0	1 0	2. 5 × 1 0 ⁴	6 4
6	"	3 0	3 0	1 8 0	5. 0 × 1 0 ³	4 5
7	"	3 0	7 0	6 0	8. 0 × 1 0 ³	4 0
8	"	3 0	1 2 0	1 0	8. 0 × 1 0 ³	4 0
9	"	3 5	7 0	2 0	9. 0 × 1 0 ²	4 0
10	ポリメチルメタ クリレート	2 0	3 0	1 8 0	1. 6 × 1 0 ⁴	6 3
11	"	2 0	7 0	6 0	1. 9 × 1 0 ⁴	6 4
12	"	2 0	1 2 0	1 0	1. 5 × 1 0 ⁴	6 4
13	"	3 0	3 0	1 8 0	6. 0 × 1 0 ³	4 1
14	"	3 0	7 0	6 0	6. 5 × 1 0 ³	4 0
15	"	3 0	1 2 0	1 0	8. 0 × 1 0 ³	4 2
16	"	3 5	7 0	2 0	1. 0 × 1 0 ³	4 0

第 2 表

比較例	高分子化合物	塩化第二鉄量 (%)	重合温度 (℃)	重合時間 (秒)	表面抵抗 (Ω/cm)	透過率 (%)
1	ポリ酢酸ビニル	2 0	7 0	6 0 0	1. 0 × 1 0 ⁶	4 5
2	"	2 0	7 0	3 6 0 0	5. 0 × 1 0 ⁶	4 5
3	"	2 0	7 0	8 6 4 0 0	1. 0 × 1 0 ⁷	4 5
4	ポリメチルメタ クリレート	5	3 0	1 8 0	1 0 ¹² 以上	8 4
5	"	5	7 0	6 0	1 0 ¹² 以上	7 5
6	"	5	1 2 0	1 0	1 0 ¹² 以上	7 3
7	"	5 0	3 0	1 8 0	2. 0 × 1 0 ²	1 以下
8	"	5 0	7 0	6 0	1. 0 × 1 0 ²	1 以下
9	"	5 0	1 2 0	1 0	2. 0 × 1 0 ²	1 以下
10	"	3 0	2 0	1 8 0	1 0 ¹² 以上	8 4
11	"	3 0	3 0	5	1 0 ¹² 以上	7 0

第3表

実施例	高分子化合物	塩化第二鉄量 (%)	フィルム厚 (μm)	重合温度 (℃)	重合時間 (秒)	表面抵抗 (Ω/cm)	透過率 (%)
17	ポリビニルアルコール	1.0	1	30	180	4.0×10^4	70
18	"	1.0	1	70	60	3.0×10^4	71
19	"	1.0	1	90	10	2.0×10^4	69
20	"	2.0	1	30	180	5.0×10^3	60
21	"	2.0	1	70	20	7.0×10^3	63
22	"	2.0	1	70	60	4.0×10^3	61
23	"	2.0	1	70	120	3.5×10^3	60
24	"	2.0	1	90	10	2.0×10^3	60
25	"	4.0	1	70	20	8.0×10^2	50
26	ポリアクリルアミド	1.0	1	30	180	5.0×10^4	68
27	"	1.0	1	70	60	4.5×10^4	64
28	"	1.0	1	90	10	4.0×10^4	70
29	"	2.0	1	30	180	8.0×10^3	59
30	"	2.0	1	70	60	5.0×10^3	60
31	"	2.0	1	90	10	3.0×10^3	58
32	"	4.0	1	70	20	1.0×10^3	48
33	ポリ酢酸ビニル	3.0	1	70	60	5.0×10^3	40
34	ポリメチルメタ クリレート	3.0	1	70	60	4.0×10^3	40
35	ポリビニルアルコール	1.0	1.0	70	30	9.0×10^3	50
36	"	1.0	5.0	70	30	7.0×10^3	40

第4表

比較例	高分子化合物	塩化第二鉄量 (%)	フィルム厚 (μm)	重合温度 (℃)	重合時間 (秒)	表面抵抗 (Ω/cm)	透過率 (%)
12	ポリビニルアルコール	5	1	30	180	1.0^{12} 以上	85
13	"	5	1	70	60	1.0^{12} 以上	79
14	"	5	1	90	10	1.0^{12} 以上	78
15	"	5.0	1	30	180	1.5×10^2	1以下
16	"	5.0	1	70	60	1.0×10^2	1以下
17	"	5.0	1	120	10	1.5×10^2	1以下
18	"	2.0	1	20	180	1.0^{12} 以上	85
19	"	2.0	1	30	5	1.0^{12} 以上	85
20	"	2.0	1	70	600	1.0×10^5	58
21	"	2.0	1	70	3600	3.0×10^5	58
22	"	2.0	1	70	86400	5.0×10^5	57

実施例37

実施例18において、厚さ20μmのポリエステルフィルム基板上にキャストする塩化第二鉄を含む高分子フィルムの乾燥後の厚さを20μmに変更し、えられたキャストフィルムをポリエステルフィルム基板から剥がして、塩化第二鉄を10%含むポリビニルアルコールの単独フィルムとした。

次にビロールと水の混合溶液を加熱して蒸気温度（重合温度）70℃、接触時間（重合時間）60秒で、前記の単独フィルムにビロール蒸気と水蒸気の混合蒸気を接触した。えられた導電性高分子フィルムの表面抵抗は、 $1 \times 10^4 \Omega / \text{cm}^2$ 、透過率は50%であった。厚さ方向のテスターによる抵抗値は $5 \times 10^3 \Omega$ であった。

実施例38

実施例20でえられたフィルムをエタノールとアセトンで十分に洗浄して、塩化鉄を取り除いた。そのフィルムの表面抵抗は $5 \times 10^3 \Omega / \text{cm}^2$ 、透過率は63%であった。

実施例39

実施例34でえられたフィルムを水で十分洗浄して、塩化鉄を取り除いた。そのフィルムの表面抵抗は $5 \times 10^3 \Omega / \text{cm}^2$ 、透過率は44%であった。

特許出願人

ヘキスト合成株式会社

代理人弁理士

朝日奈宗太 ほか1名

手続補正書（自発）

昭和61年8月12日

特許庁長官 黒田明雄 殿

1 事件の表示

昭和61年特許願第164114号

以上

5 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

- (1) 明細書3頁下から2行の「プロック」を「ブラック」と補正する。
- (2) 図4頁末行の「 $10^7 >$ 」を「 $> 10^7$ 」と補正する。

2 発明の名称

導電性高分子成形体の製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区赤坂4丁目10番33号

名称 ヘキスト合成株式会社

代表者 菅原武

4 代理人

〒540

住所 大阪市東区谷町2丁目37番地 NSビル

氏名 (6522) 弁理士 朝日奈宗太

電話 (06) 943-8922 (代) ほか1名